



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 43 436 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
A 61 K 7/00

⑲ Aktenzeichen: 199 43 436.0
⑳ Anmeldetag: 8. 9. 1999
㉑ Offenlegungstag: 15. 3. 2001

(2)

DE 199 43 436 A 1

⑦ Anmelder:
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

⑦ Erfinder:
Koller, Andreas, Dr., 21035 Hamburg, DE;
Bleckmann, Andreas, 22926 Ahrensburg, DE;
Kröpke, Rainer, 22869 Schenefeld, DE

⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	199 09 757 A1
US	58 20 879
US	58 11 124
US	57 53 261
US	56 54 006
US	48 59 753

Derwent Abstract, Ref. 1985-035383/06 zu
JP 59230057 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤ Kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem Gehalt an fluormodifizierten sulfonierten Kammpolymeren

⑦ Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Kammpolymere enthalten, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, wobei wenigstens Teilbereiche dieser Polyesterseitenarme fluorierte oder perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen.

DE 199 43 436 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem Gehalt an fluormodifizierten sulfonierten Kammpolymeren.

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische Emulsionen, insbesondere hautpflegende kosmetische und dermatologische Emulsionen. In einer vorteilhaften Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Anwendung, welche es erlaubt, kosmetisch elegante Zubereitungen, insbesondere Emulsionen, mit hervorragenden sensorischen und hautpflegenden Eigenschaften herzustellen.

Die Haut ist das größte Organ des Menschen. Unter ihren vielen Funktionen (beispielsweise zur Wärmeregulation und als Sinnesorgan) ist die Barrierefunktion, die das Austrocknen der Haut (und damit letztlich des gesamten Organismus) verhindert, die wohl wichtigste. Gleichzeitig wirkt die Haut als Schutzeinrichtung gegen das Eindringen und die Aufnahme von außen kommender Stoffe. Bewirkt wird diese Barrierefunktion durch die Epidermis, welche als äußerste Schicht die eigentliche Schutzhülle gegenüber der Umwelt bildet. Mit etwa einem Zehntel der Gesamtdicke ist sie gleichzeitig die dünnste Schicht der Haut.

Die Epidermis ist ein stratifiziertes Gewebe, in dem die äußere Schicht, die Hornschicht (Stratum corneum), den für die Barrierefunktion bedeutenden Teil darstellt. Das heute in der Fachwelt anerkannte Hautmodell von Elias (P. M. Elias, Structure and Function of the Stratum Corneum Permeability Barrier, Drug Dev. Res. 13, 1988, 97-105) beschreibt die Hornschicht als Zwei-Komponenten-System, ähnlich einer Ziegelsteinmauer (Ziegelstein-Mörtel-Modell). In diesem Modell entsprechen die Hornzellen (Korneozyten) den Ziegelsteinen, die komplex zusammengesetzte Lipidmembran in den Interzellularräumen entspricht dem Mörtel. Dieses System stellt im wesentlichen eine physikalische Barriere gegen hydrophile Substanzen dar, kann aber aufgrund seiner engen und mehrschichtigen Struktur gleichermaßen auch von lipophilen Substanzen nur schwer passiert werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft in einer besonderen Ausführungsform kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen mit vermindertem Klebrigkeitsgefühl, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung von Wirkstoffen zur Herabminderung des Klebrigkeitsgefühles kosmetischer Zubereitungen.

Außer ihrer Barrierewirkung gegen externe chemische und physikalische Einflüsse tragen die epidermalen Lipide auch zum Zusammenhalt der Hornschicht bei und haben Einfluß auf die Hautglätte. Im Gegensatz zu den Talgdrüsenlipiden, die keinen geschlossenen Film auf der Haut ausbilden, sind die epidermalen Lipide über die gesamte Hornschicht verteilt.

Das äußerst komplexe Zusammenwirken der feuchtigkeitsbindenden Substanzen und der Lipide der oberen Hautschichten ist für die Regulation der Hautfeuchte sehr wichtig. Daher enthalten Kosmetika in der Regel, neben ausgewogenen Lipidabmischungen und Wasser, wasserbindende Substanzen.

Neben der chemischen Zusammensetzung ist jedoch auch das physikalische Verhalten dieser Substanzen von Bedeutung. Daher ist die Entwicklung von sehr gut bioverträglichen Emulgatoren bzw. Tensiden wünschenswert. Damit formulierte Produkte unterstützen die flüssigkristalline Organisation der Interzellularlipide des Stratum Corneums und verbessern so die Barriereigenschaften der Hornschicht. Besonders vorteilhaft ist es, wenn deren Molekülbestandteile aus natürlicherweise in der Epidermis vorkommenden Substanzen bestehen.

Unter kosmetischer Hautpflege ist in erster Linie zu verstehen, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z. B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z. B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird.

Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliche Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z. B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

Übliche kosmetische Darreichungsformen sind Emulsionen. Darunter versteht man im allgemeinen ein heterogenes System aus zwei miteinander nicht oder nur begrenzt mischbaren Flüssigkeiten, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. Die eine liegt dabei in Form von Tröpfchen vor (disperse oder innere Phase), während die andere Flüssigkeit eine kontinuierliche (kohärente oder äußere Phase) bildet. Seltener Darreichungsformen sind multiple Emulsionen, also solche, welche in den Tröpfchen der dispergierten (oder diskontinuierlichen) Phase ihrerseits Tröpfchen einer weiteren dispergierten Phase enthalten, z. B. W/O/W-Emulsionen und O/W/O-Emulsionen.

Neuere Erkenntnisse führten in letzter Zeit zu einem besseren Verständnis praxisrelevanter kosmetischer Emulsionen. Dabei geht man davon aus, daß die im Überschuß eingesetzten Emulgatormischungen lamellare flüssigkristalline Phasen bzw. kristalline Gelphasen ausbilden. In der Gelnetworktheorie werden Stabilität und physikochemische Eigenschaften solcher Emulsionen auf die Ausbildung von viskoelastischen Gelnetworken zurückgeführt.

Um die Metastabilität von Emulsionen gewährleisten zu können, sind in der Regel grenzflächenaktive Substanzen, also Emulgatoren, nötig. An sich ist die Verwendung der üblichen kosmetischen Emulgatoren völlig unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen. So ist bekannt, daß bei manchen besonders empfindlichen Personen bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren und gleichzeitige Einwirkung von Sonnenlicht ausgelöst werden.

Es ist möglich, emulgatorfreie Zubereitungen herzustellen, welche beispielsweise in einer wäßrigen Phase dispergierte Öltröpfchen, ähnlich einer O/W-Emulsion, aufweisen. Voraussetzung dafür kann sein, daß die kontinuierliche wäßrige Phase ein die dispergierte Phase stabilisierendes Gelgerüst aufweist und andere Umstände mehr. Solche Systeme werden

gelegentlich Hydrodispersionen oder Oleodispersionen genannt, je nachdem, welches die disperse und welches die kontinuierliche Phase darstellt.

Es ist für die kosmetische Galenik aber weder nötig noch möglich, auf Emulgatoren ganz zu verzichten, zumal eine gewisse Auswahl an besonders milden Emulgatoren existiert. Allerdings besteht ein Mangel des Standes der Technik an einer befriedigend großen Vielfalt solcher Emulgatoren, welche dann auch das Anwendungsspektrum entsprechend milder und hautverträglicher kosmetischer Zubereitungen deutlich verbreitern würde.

So war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, kosmetische bzw. dermatologische Zubereitungen mit hervorragenden hautpflegenden Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

Ein Nachteil insbesondere von O/W-Emulsionen ist oft deren mangelnde Stabilität gegenüber höheren Elektrolytkonzentrationen, was sich in Phasentrennung äußert. Dies kann zwar auch bei W/O-Emulsionen gelegentlich zu Problemen führen, tritt dort aber bei weitem nicht so in den Vordergrund wie bei O/W-Systemen. Zwar läßt sich diesen oft durch geeignete Wahl des Emulgatorsystems in gewissem Maße Abhilfe schaffen, es treten dann aber ebensooft andere Nachteile auf.

Es ist andererseits oft wünschenswert, bestimmte Elektrolyte einzusetzen, um deren sonstige physikalische, chemische bzw. physiologische Eigenschaften nutzen zu können.

Üblicherweise werden die Konzentrationen aller Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung in solchen Einheiten wie Gewichts-%, Mol-% und dergleichen angegeben. Aufgrund ihrer mehr oder minder stark ausgeprägten Dissoziation in Kationen und Anionen, oftmals in mehreren Dissoziationsstufen, erscheint es manchmal zweckmäßiger für die Schilderung der vorliegenden Erfindung und ihres technischen Hintergrundes, von der Ionenstärke eines gegebenen Elektrolytes in seiner Lösung auszugehen.

Die Ionenstärke I einer Elektrolytlösung ist definiert als

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

wobei c_i die Konzentrationen der einzelnen Ionensorten (in mol/l) und z_i deren Ladungszahlen darstellen. Die physikalische Einheit der Ionenstärke ist die einer Konzentration (mol/l).

Eine 1%ige (= 0,17 molare) Kochsalzlösung hat beispielsweise eine Ionenstärke $I = 0,17$.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, Lösungswege zu kosmetischen oder dermatologischen Emulsionen, insbesondere O/W-Emulsionen, aufzudecken, welche gegenüber erhöhten Elektrolytkonzentrationen – bzw. erhöhten Ionenstärken – stabil sind.

Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche den Zustand der Haut deutlich verbessern, insbesondere die Hautrauhigkeit vermindern.

Es ist zwar bekannt, durch Hinzufügen bestimmter Substanzen, beispielsweise einiger ausgewählter Puderrohstoffe, insbesondere Talkum, ein Klebrigkeitsgefühl oder auch Schmierigkeitsgefühl zu reduzieren. Davon abgesehen, daß dieses nur selten vollständig gelingt, wird durch einen solchen Zusatz auch die Viskosität des betreffenden Produktes verändert und die Stabilität verringert.

Aufgabe war daher, all diesen den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Insbesondere sollten Produkte mit verringerter Klebrigkeit bzw. Schmierigkeit zur Verfügung gestellt werden. Produkte auf dem Gebiete der pflegenden Kosmetik, der dekorativen Kosmetik und der pharmakologischen Galenik sollten gleichermaßen von den geschilderten Nachteilen des Standes der Technik befreit werden.

Weiterhin war es eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische Grundlagen für kosmetische Zubereitungen zu entwickeln, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemissionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

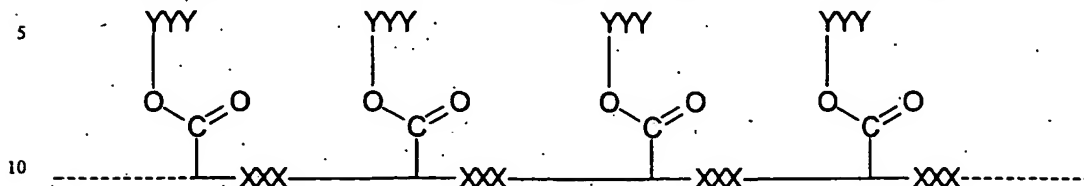
Erstaunlicherweise werden diese Aufgaben gelöst durch kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Kammpolymeren, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, wobei wenigstens Teilbereiche dieser Polyesterseitenarme fluorierte oder perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen enthalten.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, enthaltend wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Kammpolymeren, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, welche wenigstens teilweise durch Natrium und Lithiumgegenionen neutralisiert wurden, wobei das molare Verhältnis von Lithium zu Natrium zwischen 0,1 und 50, bevorzugt zwischen 0,5 und 25, liegt, wobei wenigstens Teilbereiche dieser Polyesterseitenarme fluorierte oder perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Verwendung wasserlöslicher und/oder wasserdispergierbarer Kammpolymere, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, wobei wenigstens Teilbereiche dieser Polyesterseitenarme fluorierte oder perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen, zur Pflege der Haut.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung wasserlöslicher und/oder wasserdispergierbarer Kammpolymere, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, welche wenigstens teilweise durch Natrium und Lithiumgegenionen neutralisiert wurden, wobei das molare Verhältnis von Lithium zu Natrium zwischen 0,1 und 50, bevorzugt zwischen 0,5 und 25, liegt, wobei wenigstens Teilbereiche dieser Polyesterseitenarme fluorierte oder perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen, zur Pflege der Haut.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Kammpolymere zeichnen sich sowohl durch gute Wasser- und Alkoholverträglichkeit als auch durch günstige Filmeigenschaften und hohem Netzvermögen aus. Zudem sind sie einfach zu formulieren. Die Grundstruktur der erfindungsgemäßen Kammpolymere folgt im wesentlichen dem folgenden Schema:



Dabei bedeuten die miteinander verbundenen Gruppierungen mit der Bezeichnung XXX den Grundkörper eines Polymerrückgrates, an welchem über Esterfunktionen Molekülgruppierungen verbunden sind, welche die Bezeichnung YYY tragen. Die Molekülgruppierungen YYY stellen sowohl die vollständigen sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarme der erfindungsgemäßen Kammpolymere dar, können aber auch andere Molekülgruppierungen darstellen.

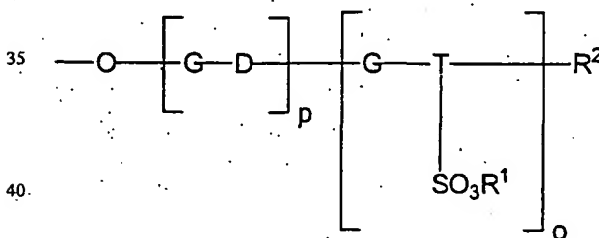
Dabei besteht die polymere Hauptkette der erfindungsgemäß eingesetzten Kammpolymere bevorzugt aus:

a) polymeren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbornensäure. Die mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Polycarbonsäure können zwischen 200 und 2 000 g/mol liegen wobei der Bereich von 2000–100 000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

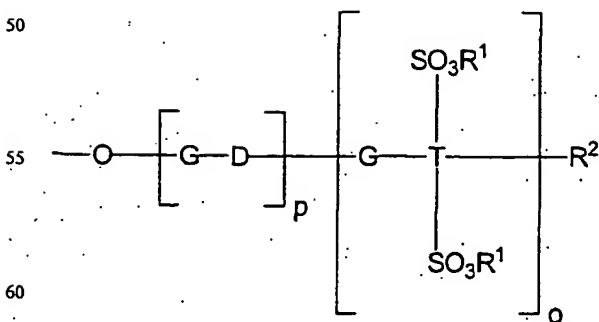
Die mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Polycarbonsäure können zwischen 200 und 2 000 000 g/mol liegen wobei der Bereich von 2000–100 000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

Die Anbindung der Polyester-Seitenketten erfolgt über eine Estergruppe, die durch die Reaktion einer funktionellen Gruppe der Hauptkette (-COOH im Falle der Polycarbonsäuren oder -OH im Falle der Polyalkohole) mit einer entsprechenden Gruppe des Polyesters (OH im Falle der Polycarbonsäuren und COOH im Falle der Polyalkohole). Selbstverständlich können auch reaktive Derivate der eben angeführten Komponenten zur Reaktion gebracht werden (beispielsweise Anhydride, Ester, Halogenverbindungen und dergleichen mehr).

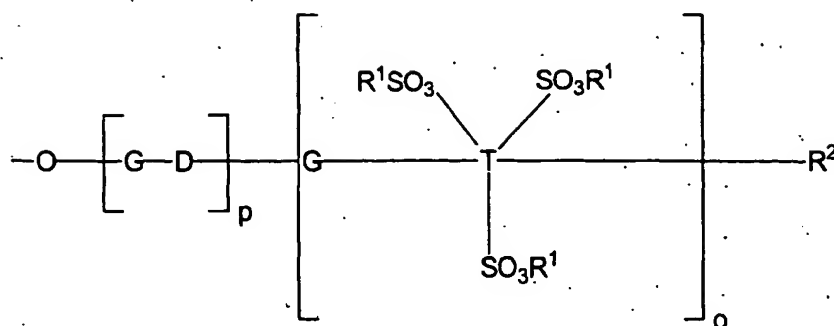
Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester können sich vorteilhaft durch folgende generische Strukturformeln auszeichnen:



Formel I



Formel II



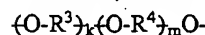
Formel III

usw.

Dabei können p und o so gewählt werden, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

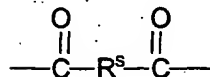
Die Polyester-Seitenketten gemäß Formel I-III bestehen vorteilhaft aus:

G: einer mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H, entsprechend einer Organyleinheit



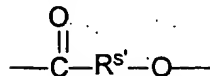
Die Reste R³ und R⁴ stellen Alkylreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C₂-C₂₂, wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Auch fluorierte oder perfluorierte Alkylreste sind dabei im Sinne der Erfindung. Für die Koeffizienten k und m gilt: k+m ≥ 1, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

D: einer mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organyleinheit des Schemas



wobei R^S aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C₂ bis C₂₂ darstellen kann. Auch fluorierte oder perfluorierte Acylreste sind dabei im Sinne der Erfindung

oder einer endständigen Acylgruppe und eine endständige Oxogruppe enthaltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organyleinheit des Schemas



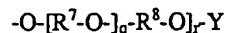
wobei R^S aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C₂ bis C₂₂ darstellen kann. Auch fluorierte oder perfluorierte Acylreste sind dabei im Sinne der Erfindung.

T: eine Verbindung aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden sulfonierten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylverbindungen

R¹: Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium bedeuten kann, worin die Alkylpositionen der Amine unabhängig voneinander mit C₁ bis C₂₂-Alkylresten und 0 bis 3 Hydroxylgruppen besetzt sind.

R²: einen Molekülrest, gewählt aus den Gruppen der

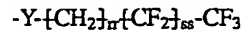
- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminofunktionen: (-NH-R⁵, -NR⁵₂ wobei R⁵ einen Alkyl- oder Arylrest mit C₁ bis C₂₂ darstellen kann)
- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Monocarbonsäuregruppen: (-COOR⁶ wobei R⁶ ein Alkyl- oder Arylrest darstellt mit C₁ bis C₂₀₀)
- über Etherfunktionen verbrückten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylreste: (-O-R⁵)
- über Etherfunktionen verbrückenden Polyalkoxyverbindungen der Form



Die Reste R⁷ und R⁸ stellen vorteilhaft Alkylreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C₂-C₂₂, wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Der Rest Y kann sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C₁-C₂₂ sein. Für die Koeffizienten q und r gilt: q+r ≥ 1.

- über Etherfunktionen verbrückenden einfach oder mehrfach ethoxylierten sulfonierten Organylreste oder bevor-

zugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie beispielsweise vorteilhaft gekennzeichnet durch die generische Strukturformel $-(O-CH_2-CH_2)_s-SO_3R^1$ mit $s \geq 1$, und wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.
 - Perfluorierte aliphatische Verbindungen des Typs:



wobei die Koeffizienten r und s folgenden Anforderungen genügen: $r \geq 0$ und $s \geq 1$.

Die Anbindung der perfluorierten Verbindungen an die Polyester-Seitenketten erfolgt üblicherweise in der Form der korrespondierenden Alkohole. Dies führt bei Polykondensationsbedingungen zur esterartigen Anbindung ($Y = PS-COO-$). Der Ausdruck PS bedeutet hierbei Polyester-Seitenkette und soll lediglich die Richtung der Anbindung der fluorhaltigen Verbindung andeuten. Diese bevorzugte Form der Anbindung stellt jedoch nicht die einzige Verknüpfungsmöglichkeit dar, auch Stickstoff-, Schwefel- und Phosphor-haltige Gruppen ($Y = PS-COS-$; $PS-NHCO-$; $PS-PO_3-$) können zur Anbindung der perfluorierten Molekülteile an die Polyesterseitenkette eingesetzt werden und gelten als erfindungsgemäß. Weiterhin sind auch carboxylgruppenhaltige-perfluorierte Verbindungen im Sinne der Erfindung. Die entsprechende Anbindung an die PS-Kette erfolgt natürlich auch in diesem Fall über eine entsprechende Esterfunktion, jedoch ist deren Orientierung den Gesetzen der Chemie folgend naturgemäß entgegengesetzt zu der im vorangegangenen beschriebenen Variante (Einsatz von perfluorierten Alkoholen usw.).

Die mittleren Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Kammpolymere können vorteilhaft zwischen 200 und 2 000 000 g/mol liegen, besonders vorteilhaft zwischen 200 und 100 000 g/mol liegen, wobei der Bereich zwischen 1000 und 30 000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, ganz besonders vorteilhaft von 5000 bis 15 000 g/mol.

Die erfindungsgemäßen Polyester werden vorteilhaft hergestellt durch Veresterung oder Umesterung der funktionellen Alkoholkomponenten und Diolen mit den Carbonsäuren bzw. deren geeigneten Derivaten (beispielsweise Alkylester, Halogenide und dergleichen mehr) in Gegenwart eines Veresterungskatalysators wie Alkalimetallhydroxide, deren -carbonate, Acetate, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide, -carbonate und -acetate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze und Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Weiterhin kommen Titanverbindungen, wie Titanate, metallisches Zinn und organische Zinnverbindungen, wie Mono- und Dialkylzinn-derivate als Veresterungskatalysatoren in Betracht. Vorzugsweise wird die Veresterung/Umesterung unter Verwendung von Zinnschliff oder Titanteraisopropylat als Katalysator durchgeführt.

Die Veresterung/Umesterung wird bevorzugt bei Temperaturen von 120°C bis 280°C durchgeführt, wobei das entstehende leichtersiedende Kondensat (Alkohole oder Wasser) destillativ aus dem Kondensationsprodukt entfernt wird, bevorzugt unter vermindertem Druck bis zu < 0.1 mbar.

Als Polymere können aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen mit C_1 bis C_{22}), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbornensäure eingesetzt werden. Die mittleren Molekulargewichte der einzelnen Polycarbonsäuren können zwischen 200 und 2 000 000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2000 bis 100 000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

Die mittleren Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Kammpolymere können vorteilhaft zwischen 200 und 2 000 000 g/mol liegen, besonders vorteilhaft zwischen 200 und 100 000 g/mol liegen wobei der Bereich von 1000–30 000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, ganz besonders vorteilhaft von 5000–15 000 g/mol.

Die erfindungsgemäßen Polyester werden vorteilhaft hergestellt durch Veresterung oder Umesterung der zugrundeliegenden funktionellen Alkoholkomponenten und Diolen mit den Carbonsäuren bzw. deren geeigneten Derivate (beispielsweise Alkylester, Halogenide und dergleichen mehr) in Gegenwart eines Veresterungskatalysators wie Alkalimetallhydroxide, deren -carbonate und Acetate, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide, -carbonate und -acetate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Weiterhin kommen Titanverbindungen, wie Titanate, metallisches Zinn und organische Zinnverbindungen, wie Mono- und Dialkylzinn-derivate als Veresterungskatalysatoren in Betracht. Vorzugsweise wird die Veresterung/Umesterung unter Verwendung von Zinnschliff oder Titanteraisopropylat als Katalysator durchgeführt.

Die Veresterung/Umesterung wird bevorzugt bei Temperaturen von 120°C bis 280°C durchgeführt, wobei der entstehende leichter siedende Kondensat (Alkohole oder Wasser) destillativ aus dem Kondensationsprodukt entfernt wird, bevorzugt unter vermindertem Druck bis zu < 0.1 mbar.

Als Edukte für das Polyestergerüst erfindungsgemäßer Kammpolymere können polymere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C_1 bis C_{22}), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbornensäure eingesetzt werden. Die mittleren Molekulargewichte der einzelnen Polycarbonsäuren können zwischen 200 und 2 000 000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2000–100 000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

Auch statistische oder blockartige Copolymere der oben genannten Verbindungsklasse mit anderen vinyllischen Monomeren wie beispielsweise Styrol, Acrylamid, α -Methylstyrol, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolacton, Acrylamidopropylsulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze, MAPTAC (Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid), DADMAC, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Crotonsäure, Vinylacetamid, Vinylmethylacetamid, Vinylformamid, Acrylsäure oder Methacrylsäurederivate (beispielsweise freie Säure oder Ester), oder Acrylamidderivate oder Vinylacetat können zur Ausbildung der polymeren Hauptkette dienen.

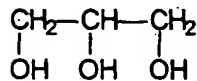
Als Basis für mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form $HO-[R^3-O]_k-[R^4-O]_m-H$, können bifunktionelle Alkoholkomponenten eingesetzt werden.

Dafür eignen sich insbesondere mindestens difunktionelle aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole

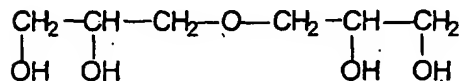
mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} oder ein Polyglycol der Form $HO-[R^3-O]_k-[R^4-O]_m-H$. Die Reste R^3 und R^4 stellen Alkylreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} , wobei beide Reste gleich oder verschieden sein können. Für die Koeffizienten k und m gilt: $k+m \geq 1$, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

Es kann von besonderem Vorteil sein, statt difunktionaler Alkoholkomponenten tri-, tetra- oder allgemein polyfunktionelle Alkoholkomponenten einzusetzen, beispielsweise vorteilhaft gewählt aus der folgenden Gruppe:

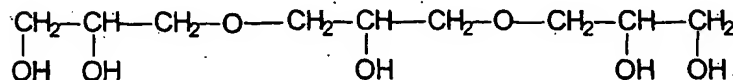
Glycerin



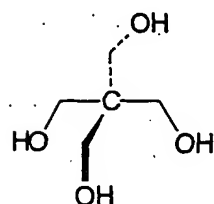
Diglycerin



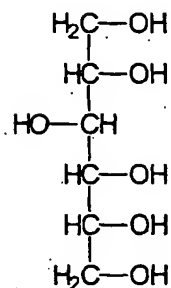
Triglycerin



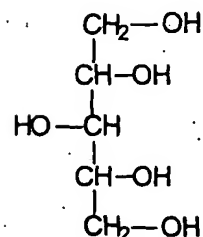
Pentaerythrit



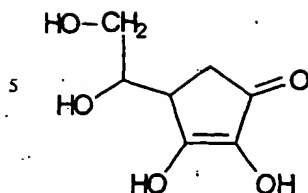
Sorbitol



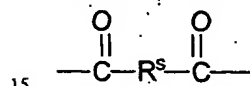
Xylitol



Ascorbinsäure



Als Basis für mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} , beispielsweise Organyleinheiten des Schemas



können beispielsweise aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäuren mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} oder dessen Anhydride eingesetzt werden, beispielsweise Phthalsäure, Iso-phthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelin-säure, Korksäure, Azeläinsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure eingesetzt werden. Auch Kombinationen aus mehreren ver-schiedenen Säurekomponenten sind als Monomereinheit im beanspruchten Zielmolekül möglich.

Als sulfongruppenhaltige Monomere eignen sich sulfonierte aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Dialko-hole, Disäuren bzw. deren Ester, wie beispielsweise Sulfobernsteinsäure, 5-Sulfoisophthalsäure oder deren Alkali- oder Erdalkalisalze oder Mono-, Di-Tri- oder Tetraalkylammoniumsalze mit C_1 bis C_{22} -Alkylresten. Unter den Alkalisalzen sind insbesondere Lithium- und Natriumsalze bevorzugt.

25 Weiterhin kommen aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Amine mit C_1 bis C_{22} Alkyl- bzw. Arylresten und/oder aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Monocarbonsäuren mit C_1 bis C_{200} Alkyl- oder Arylresten und/oder Polyalkoxyverbindungen der Form $-O-[R^7-O]_q-[R^8-O]_r-X$, wobei die Reste R^7 und R^8 Alkylreste, die gleich- oder verschieden sein können eine Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} darstellen und der Rest X sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C_1 - C_{22} sein kann und die Koeffizienten q und r: $q + r \geq 1$ sind, zum Einsatz.

30 Ebenso geeignet sind sulfonierte Mono- oder Polyethylenglykole oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze: $(H-(O-CH_2-CH_2)_s-SO_3R^1)$ mit $s \geq 1$ wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Mo-lekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen).

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester werden die zur Ausbildung der Seitenkette eingesetzten Alkohole und Säuren bzw. Ester vorteilhaft in den molaren Verhältnissen von 1 : 1 bis etwa 10 : 1 (1 bzw. 10 Teile Di- oder Polyol) eingesetzt und der sich bildende Alkohol und Wasser und die Überschußkomponente nach erfolgter Kondensation destil-lativ entfernt. Im Zielmolekül liegen Alkohol- und Säurekomponenten vorzugsweise im ungefähren stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 vor.

Der Anteil der sulfonsäureresthaltigen Säurekomponenten beträgt 1 bis 99 mol.-%, bevorzugt 10 bis 40 besonders be-vorzugt 15 bis 25 mol.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Carbonsäuren.

40 Sehr günstige anwendungstechnische Eigenschaften haben die sulfongruppenhaltigen Polyester der allgemeinen For-mel I, wenn als Diolkomponenten 1,2-Propandiol und/oder Diethylenglycol und/oder Cyclohexandimethanol, als Car-bonsäuren Isophthalsäure auch mit 1,3-Cyclohexandicarbonsäure oder auch mit 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder auch mit Adipinsäure und als sulfogruppenhaltige Reste 5-Sulfoisophthalsäure-Natriumsalz, das Natriumsalz der Isethions-äure eingesetzt werden.

45 Als geeignete fluorhaltige Verbindungen im Sinne der Erfindung eignen sich alle hydroxyl- oder säuregruppentragen-den Verbindungen, die unter den bei Polykondensationen üblichen Reaktionsbedingung stabil sind. Perfluorierte Mono-alkohole sind dabei von Vorteil. Von diesen finden folgende Typen finden beispielsweise Verwendung: FLUOWET® EA 600 FLUOWET® EA 800 und FLUOWET® EA 612 N der Gesellschaft Clariant GmbH, Frankfurt.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden, sulfonhaltigen Polyester sind farblose bis gelbliche, geruchsneutrale Feststoffe. Sie sind in Wasser und Alkoholen gut löslich. Sie können vorteilhaft in kosmetische Zubereitungen zur Festigung der Haare eingearbeitet werden.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Kammpolymere erfolgt vorteilhaft, indem ein oder mehrere multifunktionelle Al-kohole mit einer sulfonsäuregruppenhaltigen, mindestens zwei Carboxylgruppen enthaltenden Substanz, beispielsweise 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz, gegebenenfalls einer weiteren mindestens zwei Carboxylgruppen enthal-tenden Substanz und einem Polymer mit einer oder mehreren Polycarbonsäuren, beispielsweise Polyacrylsäure oder Po-lymethacrylsäure zusammengegeben, erhitzt und den üblichen Aufbereitungsschritten unterworfen werden.

Das oder die Kammpolymere sind in den erfindungsgemäßen Zubereitungen bevorzugt in Mengen von 0,001-10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten. Mengen von 0,01-5,0 Gew.-%, ins-besondere von 0,05-1,0 Gew.-%, sind besonders bevorzugt.

60 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen zeichnen sich durch erhöhte Stabilität aus, insbesondere wenn sie in Form von Emulsionen, vorteilhaft O/W-Emulsionen, aber auch W/O-Emulsionen, vorliegen. Auch erhöht die Zugabe von erfin-dungsgemäß verwendeten Kammpolymeren die Stabilität von Emulsionen, insbesondere O/W-Emulsionen aber auch W/O-Emulsionen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind sowohl fließfähig als auch cremartig formulierbar, besitzen sehr gute kosmetische Eigenschaften, insbesondere was die Klebrigkeit betrifft, und weisen eine sehr gute Hautverträglichkeit so-wie Hautpflegeleistung auf.

Erfindungsgemäß ist es möglich und vorteilhaft, den Anteil der Ölphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen im Be-reich von 0,01 bis 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, frei zu wählen.

Als Grundbestandteile der erfindungsgemäßen Zubereitungen können verwendet werden:

- Wasser oder wäßrige Lösungen
- wäßrige ethanolische Lösungen
- natürliche Öle und/oder chemisch modifizierte natürliche Öle und/oder synthetische Öle
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z. B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren
- Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte.

Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel verwendet.

Die Ölphase der Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isocetylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12–18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Fett- und/oder Wachskomponenten können aus der Gruppe der pflanzlichen Wachse, tierischen Wachse, Mineralwachse und petrochemischen Wachse gewählt werden. Erfindungsgemäß günstig sind beispielsweise Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Beerenwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Jojobawachs, Shea Butter, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Paraffinwachse und Mikrowachse.

Weitere vorteilhafte Fett- und/oder Wachskomponenten sind chemisch modifizierte Wachse und synthetische Wachse, wie beispielsweise die unter den Handelsbezeichnungen Syncrowax HRC (Glyceryltribehenat), Syncrowax HGLC (C₁₆₋₃₆-Fettsäuretriglycerid) und Syncrowax AW 1C (C₁₈₋₃₆-Fettsäure) bei der CRODA GmbH erhältlichen sowie Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse, synthetische oder modifizierte Bienenwachse (z. B. Dimethicon Copolyol Bienenwachs und/oder C₃₀₋₅₀-Alkyl Bienenwachs), Polyalkylenwachse, Polyethylenglykolwachse, aber auch chemisch modifizierte Fette, wie z. B. hydrierte Pflanzenöle (beispielsweise hydriertes Ricinusöl und/oder hydrierte Cocofettglyceride), Triglyceride, wie beispielsweise Trihydroxystearin, Fettsäuren, Fettsäureester und Glykolester, wie beispielsweise C₂₀₋₄₀-Alkylstearat, C₂₀₋₄₀-Alkylhydroxystearoylstearat und/oder Glykolmontanat. Weiter vorteilhaft sind auch bestimmte Organosiliciumverbindungen, die ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen wie die genannten Fett- und/oder Wachskomponenten, wie beispielsweise Stearoxymethylsilan.

Erfindungsgemäß können die Fett- und/oder Wachskomponenten sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkybenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkybenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkybenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Cycloparaffin, Squalen, Squalen, hydriertes Polyisobuten bzw. Polydecen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Erfindungsgemäße Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung, z. B. in Form einer Hautschutzcreme, einer Hautlotion, einer kosmetischen Milch, beispielsweise in Form einer Sonnenschutzcreme oder einer Sonnenschutzmilch, sind vorteilhaft und enthalten z. B. Fette, Öle, Wachse und/oder andere Fettkörper, sowie Wasser und einen oder mehrere Emulgatoren, wie sie üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet werden.

Es ist dem Fachmanne natürlich bekannt, daß anspruchsvolle kosmetische Zusammensetzungen zumeist nicht ohne die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe denkbar sind. Darunter zählen beispielsweise Konsistenzgeber, Füllstoffe, Parfum, Farbstoffe, Emulgatoren, zusätzliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Proteine, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Insekten-repellentien, Alkohol, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch oder keratolytisch wirksame Substanzen usw.

5 Mutatis mutandis gelten entsprechende Anforderungen an die Formulierung medizinischer Zubereitungen.

Medizinische topische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z. B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

10 Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcreme, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcreme, Tages- oder Nachtcreme usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

Es ist ebenfalls von Vorteil, von den erfindungsgemäßen Eigenschaften in Form von dekorativen Kosmetika (Make-Up-Formulierungen) Gebrauch zu machen.

15 Günstig sind auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben dem erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff zusätzlich mindestens eine UVA-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UVB-Filtersubstanz und/oder mindestens ein anorganisches Pigment.

20 Es ist aber auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden beispielsweise in Tagescremes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z. B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z. B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher,
- 30 - 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester;
- 35 - Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexylaxy)-1,3,5-triazin.

40 Als wasserlösliche Substanzen sind vorteilhaft:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze, z. B. Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze,
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- 45 - Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die erfindungsgemäß Verwendung finden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

50 Es kann auch von Vorteil sein, in erfindungsgemäßen Zubereitungen UVA-Filter einzusetzen, die üblicherweise in kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen enthalten sind. Bei solchen Filtersubstanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die gleichen Mengen an UVA-Filtersubstanzen verwendet werden, welche für UVB-Filtersubstanzen genannt wurden.

55 Kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

60 Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Wirk-, Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Antioxydationsmittel, Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Es ist vorteilhaft, den Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung weitere antiirritative oder antientzündliche Wirkstoffe zuzugeben, insbesondere Batylalkohol (α -Octadecylglycerylether), Selachylalkohol (α -9-Octadecenylglycerylether), Chimylalkohol (α -Hexadecylglycerylether), Bisabolol und/oder Panthenol.

Es ist ebenfalls vorteilhaft, den Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung übliche Antioxidantien zuzufügen. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α -Carotin, β -Carotin, ψ -Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Furfurylidensorbitol und dessen Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajacharzsäure, Nordihydroguajaretensäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05–20 Gew.-%, insbesondere 1–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung können auch Verwendung als Grundlage für kosmetische oder dermatologische Desodorantien bzw. Antitranspirantien finden. Alle für Desodorantien bzw. Antitranspirantien gängigen Wirkstoffe können vorteilhaft genutzt werden, beispielsweise Geruchsüberdecker wie die gängigen Parfümbestandteile, Geruchsabsorber, beispielsweise die in der Patentoffenlegungsschrift DE-P 40 09 347 beschriebenen Schichtsilikate, von diesen insbesondere Montmorillonit, Kaolinit, Illit, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hectorit, Bentonit, Smectit, ferner beispielsweise Zinksalze der Ricinolsäure.

Keimhemmende Mittel sind ebenfalls geeignet, in die erfindungsgemäßen Zubereitungen eingearbeitet zu werden. Vorteilhafte Substanzen sind zum Beispiel 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Irgasan), 1,6-Di-(4-chlorphenylbiguanido)-hexan (Chlorhexidin), 3,4,4'-Trichlorcarbonilid, quaternäre Ammoniumverbindungen, Nelkenöl, Minzöl, Thymianöl, Triethylcitrat, Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol) sowie die in den Patentoffenlegungsschriften DE-37 40 186, DE-39 38 140, DE-42 04 321, DE-42 29 707, DE-43 09 372, DE-44 11 664, DE-195 41 967, DE-195 43 695, DE-195 43 696, DE-195 47 160, DE-196 02 108, DE-196 02 110, DE-196 02 111, DE-196 31 003, DE-196 31 004 und DE-196 34 019 und den Patentschriften DE-42 29 737, DE-42 37 081, DE-43 24 219, DE-44 29 467, DE-44 23 410 und DE-195 16 705 beschriebenen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen. Auch Natriumhydrogencarbonat ist vorteilhaft zu verwenden.

Die Menge solcher Wirkstoffe (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen gemäß der Erfindung beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05–20 Gew.-%, insbesondere 1–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Als Treibmittel für aus Aerosolbehältern versprühbare kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die üblichen bekannten leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Isobutan) geeignet, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

Natürlich weiß der Fachmann, daß es an sich nichttoxische Treibgase gibt, die grundsätzlich für die Verwirklichung der vorliegenden Erfindung in Form von Aerosolpräparaten geeignet wären, auf die aber dennoch wegen bedenklicher Wirkung auf die Umwelt oder sonstiger Begleitumstände verzichtet werden sollte, insbesondere Fluorkohlenwasserstoffe und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW).

Kosmetische Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung zur Behandlung und Pflege der Haare, die den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, können als Emulsionen vorliegen, die vom nicht-ionischen oder anionischen Typ sind. Nicht-ionische Emulsionen enthalten neben Wasser Öle oder Fettalkohole, die beispielsweise auch polyethoxyliert oder polypropoxyliert sein können, oder auch Gemische aus den beiden organischen Komponenten. Diese Emulsionen enthalten gegebenenfalls kationische oberflächenaktive Substanzen.

Die Wasserphase der kosmetischen Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung kann auch Gelcharakter aufweisen, die neben einem wirksamen Gehalt am erfindungsgemäß eingesetzten Substanzen und dafür üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, noch weitere organische Verdickungsmittel, z. B. Gummiarabikum, Xanthangummi, Natriumalginat, Stärke und Stärkederivate (z. B. Distärkephosphat), Cellulose, Cellulose-Derivate, vorzugsweise Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylme-

thylcellulose oder anorganische Verdickungsmittel, z. B. Aluminiumsilikate wie beispielsweise organisch modifizierte oder auch unmodifizierte Hectorite, Bentonite, oder dergleichen, oder ein Gemisch aus Polyethylenglykol und Polyethylenglykolstearat oder -distearat, enthalten. Das Verdickungsmittel ist in dem Gel z. B. in einer Menge zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, enthalten.

- 5 Ferner kann es von Vorteil sein, Zubereitungen gemäß der Erfindung grenz- bzw. oberflächenaktive Agentien zuzufügen, beispielsweise kationische Emulgatoren wie insbesondere quaternäre Tenside.

Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl- oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Dies führt, unabhängig vom pH-Wert, zu einer positiven Ladung. Vorteilhaft sind, Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkylamidopropylhydroxysulfain. Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Tenside können ferner bevorzugt gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzyltrimethylstearylammmoniumchlorid, ferner Alkyltrialkylammoniumsalze, beispielsweise beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamidethyltrimethylammoniummethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxyde, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethyltrimethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

Vorteilhaft ist auch, kationische Polymere (z. B. Jaguar C 162 [Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride] bzw. modifizierten Magnesiumaluminiumsilikaten (z. B. Quaternium-18-Hectorit, welches z. B. unter der Handelsbezeichnung Bentone® 38 bei der Firma Rheox erhältlich ist, oder Stearalkonium Hectorit, welches z. B. unter der Handelsbezeichnung Softisan® Gel bei der Hüls AG erhältlich ist), einzusetzen.

Erfindungsgemäße Zubereitungen können vorteilhaft auch Ölverdickungsmittel enthalten, um die taktilen Eigenschaften der Emulsion und die Stiftekonsistenz zu verbessern. Vorteilhafte Ölverdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise weitere Feststoffe, wie z. B. hydrophobe Siliciumoxide des Typs Aerosil®, welche von der Degussa AG erhältlich sind. Vorteilhafte Aerosil®-Typen sind beispielsweise Aerosil® OX50, Aerosil® 130, Aerosil® 150, Aerosil® 200, Aerosil® 300, Aerosil® 380, Aerosil® MOX 80, Aerosil® MOX 170, Aerosil® COK 84, Aerosil® R 202, Aerosil® R 805, Aerosil® R 812, Aerosil® R 972, Aerosil® R 974 und/oder Aerosil® R 976.

Ferner sind auch sogenannte Metallseifen (d. h. die Salze höherer Fettsäuren mit Ausnahme der Alkalisalze) vorteilhafte Ölverdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung, wie beispielsweise Aluminium-Stearat, Zink-Stearat und/oder Magnesium-Stearat.

30 Ebenfalls vorteilhaft ist, Zubereitungen gemäß der Erfindung amphotere bzw. zwitterionischen Tensiden (z. B. Cocamidopropylbetain) und Moisturizern (z. B. Betain) zuzusetzen. Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind beispielsweise Acyl-/dialkylethylendiamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiaceat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiaceat und Natriumacylamphopropionat, N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

Die Menge der ober- bzw. grenzflächenaktiven Substanzen (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen gemäß der Erfindung beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05–20 Gew.-%, insbesondere 1–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Erfindungsgemäße Zubereitungen können auch Wirkstoffe (eine oder mehrere Verbindungen) enthalten, welche gewählt werden aus der Gruppe: Acetylsalicylsäure, Atropin, Azulén, Hydrocortison und dessen Derivate, z. B. Hydrocortison-17-valerat, Vitamine, z. B. Ascorbinsäure und deren Derivate, Vitamine der B- und D-Reihe, sehr günstig das Vitamin B₁, das Vitamin B₁₂, das Vitamin D₁, aber auch Bisabolol, ungesättigte Fettsäuren, namentlich die essentiellen Fettsäuren (oft auch Vitamin F genannt), insbesondere die γ -Linolensäure, Ölsäure, Eicosapentaensäure, Docosahexaensäure und deren Derivate, Chloramphenicol, Coffein, Prostaglandine, Thymol, Campher, Extrakte oder andere Produkte pflanzlicher und tierischer Herkunft, z. B. Nachtkerzenöl, Borretschöl oder Johannisbeerkernöl, Fischöle, Lebertran aber auch Ceramide und ceramidähnliche Verbindungen und so weiter. Vorteilhaft ist es auch, die Wirkstoffe aus der Gruppe der rückfettenden Substanzen zu wählen, beispielsweise Purcellinöl, Eucerit® und Neocerit®.

Die Menge solcher Wirkstoffe (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen gemäß der Erfindung beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05–20 Gew.-%, insbesondere 1–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen.

(A) Herstellungsbeispiele

55 Herstellungsbeispiel 1

Edukt	Masse (g)
Isophthalsäure	265,81
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	100,52
60 5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	22,92
Fluowet EA 600	6,92
Isethionsäure, Na-Salz	10,96
Polyacrylsäure ($M_n = 2000$ g/mol)	3,00
Natriumcarbonat	0,60
65 Titanteiraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglycol	166,95

Herstellweise

In einem 2-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Fluowet EA 600, Natriumcarbonat und Titanetraoisopropylat vorgelegt, und bei 180°C 5 Stunden lang umgeestert. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend werden das Natriumsalz der Isethionsäure, Isophthalsäure und Polyacrylsäure zur Reaktionsmischung hinzugegeben, hernach gut mit N₂ inertisiert. Die Reaktionsmischung wird dann langsam auf 220°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein weiteres Kondensat überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 60 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 2

Edukt	Mol (mmol)	
1,3-Cyclohexandicarbonsäure	132,80	
Terephthalsäuredimethylester	95,12	
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	75,20	
Fluowet EA 612-N	6,92	
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	75,20	
Polyacrylsäure (M _n = 5000 g/mol)	7,00	
Natriumcarbonat	0,60	
Titanetraoisopropylat	0,80	
1,2-Propandiol	195,40	
Diethylenglykol	166,95	

Herstellweise

In einem 2-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Fluowet EA 612-N, Natriumcarbonat und Titanetraoisopropylat vorgelegt, und bei 180°C 5 Stunden lang umgeestert. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend werden das Natriumsalz der Isethionsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure und Polyacrylsäure zur Reaktionsmischung hinzugegeben, hernach gut mit N₂ inertisiert. Die Reaktionsmischung wird dann langsam auf 220°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein weiteres Kondensat überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 60 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 3

Edukt	Masse (g)	
2,6-Naphthalindicarbonsäure	172,95	
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	55,52	
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	97,13	
Fluowet EA 800	6,92	
Isophthalsäure	55,00	
Poly[acrylsäure-co-methacrylsäuremethylester (M _n = 500 g/mol)*	3,00	
Natriumcarbonat	0,60	
Titanetraoisopropylat	0,60	
1,2-Propandiol	188,40	
Diethylenglykol	155,12	

Herstellweise

In einem 2-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, Fluowet EA 800, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat und Titanetraoisopropylat vorgelegt, und bei 180°C 5 Stunden lang umgeestert. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend werden 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Isophthalsäure und Poly[acrylsäure-co-methacrylsäuremethylester zur Reaktionsmischung hinzugegeben, hernach gut mit N₂ inertisiert. Die Reaktionsmischung wird dann langsam auf 220°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein weiteres Kondensat überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 75 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 4

Edukt	Mol (mmol)
Adipinsäure	172,95
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	55,52
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	97,13
Fluowet EA 600	3,46
Fluowet EA 800	3,46
Isophthalsäure	55,00
Polyacrylsäure ($M_n = 5000$ g/mol)	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
Diethylenglycol	400,00

15

Herstellweise

In einem 2-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden Diethylenglycol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat, Fluowet EA 600, Fluowet EA 800, Titantetraisopropylat, Isophthalsäure, Polyacrylsäure und Adipinsäure vorgelegt, und langsam auf 200°C aufgeheizt. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend wird ausreichend mit N₂ inertisiert und die Reaktionsmischung langsam auf 250°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Kondensat mehr überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 75 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 5

Edukt	Mol (mmol)
1,4-Cyclohexandicarbonsäure	172,95
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	55,52
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	97,13
Fluowet EA 600	3,46
Fluowet EA 612-N	3,46
Isophthalsäure	55,00
Polyacrylsäure ($M_n = 5000$ g/mol)	3,00
Cyclohexandimethanol	150,12
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
Diethylenglycol	400,00

Herstellweise

In einem 2-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden Cyclohexandimethanol, Diethylenglycol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, Fluowet EA 600, Fluowet EA 612-N, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat, Titantetraisopropylat, Isophthalsäure, Polyacrylsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure vorgelegt, und langsam auf 200°C aufgeheizt. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend wird ausreichend mit N₂ inertisiert und die Reaktionsmischung langsam auf 250°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Kondensat mehr überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 75 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 6

Edukt	Masse (g)
Pentaerythrit	7,20
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	15,02
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	140,21
Isophthalsäure	55,00
Fluowet EA 600	3,46
Fluowet EA 612-N	3,46
Isethionsäure, Li-Salz	25,98
Polyacrylsäure ($M_n = 12\ 000$ g/mol)	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60

Edukt
1,4-Cyclohexandimethanol
Diethylen glycol

Masse (g)
144,21
400,00

Herstellweise

In einem 2-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden Diethylen glycol, Fluowet EA 600, Fluowet EA 612-N, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat, Titanetraäthylpropylat, Isophthalsäure, und Pentaerythrit vorgelegt, und langsam auf 200°C aufgeheizt. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Danach werden die Polyacrylsäure und das Isethionsäure-Li-Salz zur Reaktionsmischung zugesetzt. Anschließend wird ausreichend mit N₂ inertisiert und die Reaktionsmischung langsam auf 250°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Kondensat mehr überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 75 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

(B) Rezepturbeispiele

Beispiel 1

(W/O-Emulsion)

	Gew.-%
PEG-7-hydriertes Ricinusöl	4,00
Wollwachsalkohol	1,50
Bienenwachs	3,00
Vaseline	4,00
Ozokerit	4,00
Paraffinöl, subliquidum	10,00
Glycerin	15,00
Octylmethoxycinnamat	2,50
Methylbenzyliden campher	2,50
Tocopherolacetat	1,00
Kammpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 1	0,50
Magnesiumsulfat 7 H ₂ O	0,70
Parfüm, Konservierungsmittel, Farbstoffe, Antioxidantien etc.	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 2

(W/O-Emulsion)

	Gew.-%
PEG-7-hydriertes Ricinusöl	4,00
Wollwachsalkohol	1,50
Bienenwachs	3,00
Vaseline	9,00
Ozokerit	4,00
Paraffinöl, subliquidum	10,00
Sorbit	15,00
Kammpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 2	2,50
Magnesiumsulfat 7 H ₂ O	0,70
Parfüm, Konservierungsmittel, Farbstoffe, Antioxidantien etc.	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 3

(W/O-Emulsion)

	Gew.-%
Laurylmethiconcopolyol	1,50
Cetylmethiconcopolyol	0,50
Paraffinöl, subliquidum	10,00
Cylomethicon	2,00

	Gew.-%
Dimethicon	1,00
Weizenkeimöl	4,00
Caprylsäure/Caprinsäuretriglyceride	4,00
5 Glycerin	10,00
Kampfpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 3	0,25
Natriumchlorid	1,00
Parfüm, Konservierungsmittel, Farbstoffe, Antioxidantien etc.	q.s.
10 Wasser	ad 100,00

Beispiel 4

(O/W-Emulsion)

	Gew.-%
15 Sorbitanmonostearat	2,50
Glycerinmonostearat	1,00
Vaseline	0,50
20 Paraffinöl, subliquidum	11,00
Octyldodecanol	4,00
Hydrierte Kokosfettsäureglyceride	1,00
Cyclomethicon	1,00
Carbomer	0,15
25 Glycerin	10,00
Tocopherolacetat	1,00
Kampfpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 4	0,50
Parfüm, Konservierungsmittel, NaOH, Farbstoffe, Antioxidantien etc.	q.s.
30 Wasser	ad 100,00

Beispiel 5

(O/W-Emulsion)

	Gew.-%
35 Stearinsäure	1,50
Sorbitanmonostearat	0,50
Myristylalkokol	1,50
40 Glycerinmonostearat	0,50
Paraffinöl, subliquidum	10,00
Dimethicon	1,00
Octyldodecanol	2,00
Hydrierte Kokosfettsäureglyceride	0,50
45 Carbomer	0,10
Serjin	0,50
Glycerin	5,00
Tocopherolacetat	0,50
Kampfpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 5	2,50
50 Parfüm, Konservierungsmittel, NaOH, Farbstoffe, Antioxidantien etc.	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 6

(Hydrodispersionsgel)

	Gew.-%
55 PEG-8 (Polythylenglycol 400)	5,00
60 Ethanol	2,00
Carbomer	0,70
Triglycerid, flüssig	1,50
Kampfpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 6	1,25
Glycerin	5,00
65 Sorbit	2,00
Panthenol	0,50
Tocopherolacetat	0,50

Parfüm, Konservierungsmittel, NaOH, Farbstoffe, Antioxidantien etc.
Wasser

Gew.-%
q.s.
ad 100,00

Beispiel 7

(Hydrogel)

PEG-8 (Polythylenglycol 400)
Ethanol
Carbomer
Kammpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 2
Glycerin
Sorbit
Panthenol
Tocopherolacetat
Parfüm, Konservierungsmittel, NaOH, Farbstoffe, Antioxidantien etc.
Wasser

Gew.-%
5,00
2,00
0,70
1,25
5,00
2,00
0,50
0,50
q.s.
ad 100,00

Beispiel 8

(Lippenpflegegel)

Caprylsäure/Caprinsäuretriglyceride
Vaseline
Wollwachsalkohol
Bienenwachs
Kammpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 3
Polyisobutene
Jojoba Öl
Tocopherolacetat
Parfüm, Konservierungsmittel, Antioxidantien etc.

Gew.-%
40,00
40,00
1,00
3,00
2,50
5,00
8,00
0,50
q.s.

Beispiel 9

(Gesichtspuder, gepreßt)

Magnesiumsilikat
Magnesiumstearat
Nylon-12
Lauroyllysin
Kaolin
Magnesiumcarbonat
Kammpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 6
Glimmer
Eisenoxide
Titandioxid
Isopropylisostearat
Paraffinöl, subliquidum
Talkum
Parfüm, Konservierungsmittel, Antioxidantien etc.

25,00
1,50
2,50
1,00
10,00
5,00
3,50
5,00
1,50
2,50
2,50
2,50
ad 100,00
q.s.

Beispiel 10

(Emulsions-Make-up)

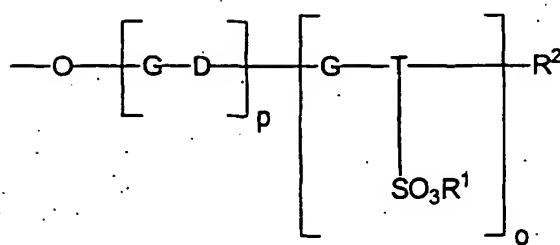
Sorbitanmonostearat
Sorbitanmonooleat
Glycerinmonostearat
Paraffinöl, subliquidum

Gew.-%
1,50
1,00
1,00
7,00

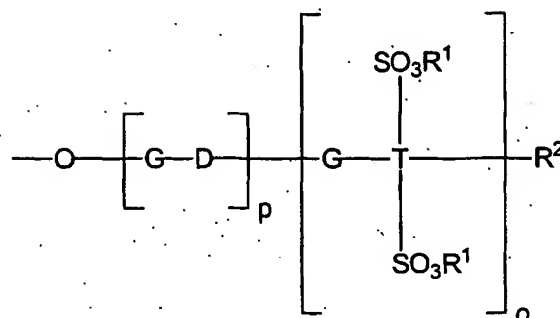
	Gew.-%
Octyldodecanol	7,00
Hydrierte Kokosfettsäureglyceride	4,00
Octylmethoxycinnamat	2,00
5 Butylmethoxydibenzoylmethan	1,00
Carbomer	0,10
Glycerin	5,00
1,3 Butylenglycol	2,00
Tocopheroacetat	1,00
10 Kammpolymer gemäß Herstellungsbeispiel 5	2,50
Magnesiumsilikat	1,00
Glimmer	1,00
Eisenoxide	1,00
Titandioxid	2,50
15 Talkum	5,00
Parfüm, Konservierungsmittel, NaOH, Farbstoffe, Antioxidantien etc.	q.s.
Wasser	ad 100,00

Patentansprüche

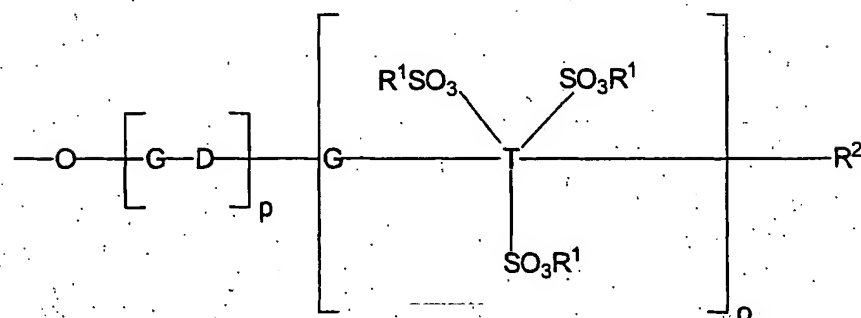
1. Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Kammpolymere, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, wobei wenigstens Teilbereiche dieser Polyesterseitenarme fluoridierte oder perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen.
2. Verwendung von wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Kammpolymeren, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, wobei wenigstens Teilbereiche dieser Polyesterseitenarme fluoridierte oder perfluorierte Kohlenstoffatome aufweisen, zur Pflege der Haut.
3. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarme, welche wenigstens teilweise durch Natrium und Lithiumgegenionen neutralisiert wurden, wobei das molare Verhältnis von Lithium zu Natrium zwischen 0,1 und 50, bevorzugt zwischen 0,5 und 25, liegt.
4. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Hauptkette der Kammpolymere gewählt wird aus der Gruppe der polymeren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbornensäure.
5. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammpolymere gewählt werden aus der Gruppe der Polyester folgender generischer Strukturformeln



Formel I



Formel II

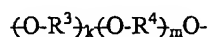


Formel III

usw.

wobei p und m so gewählt werden, daß mittlere Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zwischen 200 und 2 000 000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2000–100 000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, die Polyester-Seitenketten gemäß Formel I–III vorteilhaft bestehen aus:

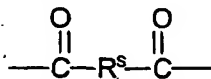
G: einer mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organeinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H, entsprechend einer Organeinheit



Die Reste R³ und R⁴ stellen Alkylreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C₂-C₂₂, wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Auch fluorierte oder perfluorierte Alkylreste sind dabei im Sinne der Erfindung.

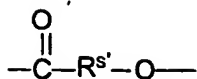
Für die Koeffizienten k und m gilt: k + m ≥ 1, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

D: einer mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organeinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organeinheit des Schemas



wobei R^s aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C₂ bis C₂₂ darstellen kann. Auch fluorierte oder perfluorierte Acylreste sind dabei im Sinne der Erfindung

oder einer endständigen Acylgruppe und einer endständigen Oxogruppe enthaltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organeinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organeinheit des Schemas



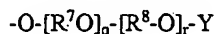
wobei $\text{R}^{\text{S}'}$ aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C_2 bis C_{22} darstellen kann. Auch fluorierte oder perfluorierte Acylreste sind dabei im Sinne der Erfindung.

T: eine Verbindung aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden sulfonierten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylverbindungen

R^1 : Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium bedeuten kann, worin die Alkylpositionen der Amine unabhängig voneinander mit C_1 bis C_{22} -Alkylresten und 0 bis 3 Hydroxylgruppen besetzt sind.

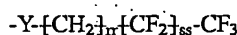
R^2 : einen Molekülrest, gewählt aus den Gruppen der

- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminofunktionen: $(-\text{NH}-\text{R}^5, -\text{NR}^5_2)$ wobei R^5 einen Alkyl- oder Arylrest mit C_1 bis C_{22} darstellen kann)
- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Monocarbonsäuregruppen: $(-\text{COOR}^6)$ wobei R^6 ein Alkyl- oder Arylrest darstellt mit C_1 bis C_{200})
- über Etherfunktionen verbrückten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylreste: $(-\text{O}-\text{R}^5)$
- über Etherfunktionen verbrückenden Polyalkoxyverbindungen der Form



Die Reste R^7 und R^8 stellen vorteilhaft Alkylreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 - C_{22} , wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Der Rest Y kann sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C_1 - C_{22} sein. Für die Koeffizienten q und r gilt: $q + r \geq 1$.

- über Etherfunktionen verbrückenden einfach oder mehrfach ethoxylierten sulfonierten Organylreste oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie beispielsweise vorteilhaft gekennzeichnet durch die generische Strukturformel $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_s-\text{SO}_3\text{R}^1$ mit $s \geq 1$, und wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.
- Perfluorierte aliphatische Verbindungen des Typs:



wobei die Koeffizienten rr und ss folgenden Anforderungen genügen: $rr \geq 0$ und $ss \geq 1$.

6. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß

R^1 : aus der Gruppe Lithium und/oder Natrium neben gegebenenfalls weiteren Gegenionen, z. B., Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium bedeuten kann, worin die Alkylpositionen der Amine unabhängig voneinander mit C_1 bis C_{22} -Alkylresten und 0 bis 3 Hydroxylgruppen besetzt sind, gewählt wird.

7. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittleren Molekulargewichte der Kammpolymere vorteilhaft zwischen 200 und 2 000 000 g/mol liegen, besonders vorteilhaft zwischen 200 und 100 000 g/mol liegen wobei der Bereich von 1000–30 000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, ganz besonders vorteilhaft von 5000–15 000 g/mol.

8. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Kammpolymeren in Mengen von 0,001–10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, bevorzugt 0,01–5,0 Gew.-%, insbesondere von 0,05–1,0 Gew.-%, beträgt.

9. Zubereitungen nach Anspruch 1 in Form von Emulsionen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.